

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-127691

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 | | G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 |
| C 0 8 L 61/10 | L M Y | | C 0 8 L 61/10 | L M Y |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 3 | | G 0 3 F 7/004 | 5 0 3 |
| 7/033 | | | 7/033 | |
| 7/038 | 5 0 5 | | 7/038 | 5 0 5 |
| 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 29 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-221230

(22) 出願日 平成8年(1996)8月22日

(31) 優先権主張番号 特願平7-223812

(32) 優先日 平7(1995)8月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 後河内 透

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 沖野 剛史

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 浅川 剛児

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 良好な解像性、再現性を有するとともに、短波長の紫外線に対する高い透明性や十分なドライエッチング耐性を示す感光性組成物を提供する。

【解決手段】 酸分解性を有する樹脂、光酸発生剤、および分子量2000以下のナフトールノボラック化合物を含有する感光性組成物である。前記酸分解性基を有する樹脂は、脂環式骨格を有する重合性化合物を単量体とする共重合体であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸分解性を有する樹脂、光酸発生剤、および分子量2000以下のナフトールノボラック化合物を含有する感光性組成物。

【請求項2】 アルカリ可溶性樹脂、酸分解性を有する化合物、光酸発生剤、および分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物を含有する感光性組成物。

【請求項3】 アルカリ可溶性樹脂、酸分解性を有する化合物、光酸発生剤を含有し、前記酸分解性を有する化合物が分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物である感光性組成物

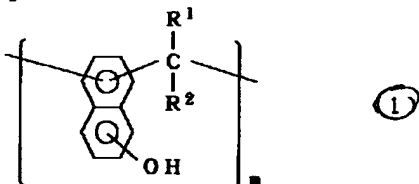
【請求項4】 前記酸分解性を有する樹脂またはアルカリ可溶性樹脂が、脂環式骨格を有する重合性化合物を単量体とする共重合体である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項5】 前記脂環式骨格を有する重合性化合物の25℃の水溶液中でのpKaが7以上11以下である請求項4に記載の感光性組成物。

【請求項6】 前記酸分解性を有する樹脂の193nmの紫外線に対する吸光度が、1μm当たり2以下である請求項2、3および5のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項7】 前記ナフトールノボラック化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である請求項1または2に記載の感光性組成物。

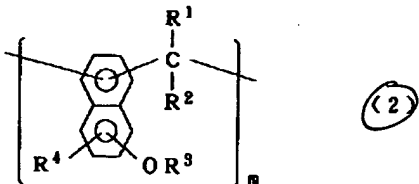
【化1】



(ここで、R¹ 及びR² は、同一であっても異なってもよく、水素原子、置換アルキル基、非置換アルキル基または環状置換基であり、mは重合度を示す整数である。)

【請求項8】 前記ナフトールノボラック化合物は、下記一般式(2)で表される化合物である請求項3に記載の感光性組成物。

【化2】



(ここで、R¹ 及びR² は、同一であっても異なってもよく、水素原子、置換アルキル基、非置換アルキル基、または環状置換基であり、R³ は酸分解性または水素原子であり、R⁴ は水素原子、アルキル基、カルボ

キシル基またはそのエステルであり、mは重合度を示す整数である。)

【請求項9】 アルカリ可溶性樹脂および感光剤を含有し、前記アルカリ可溶性樹脂が分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物である感光性組成物。

【請求項10】 アルカリ可溶性樹脂、酸分解性化合物、および光酸発生剤を含有し、前記アルカリ可溶性樹脂が分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物である感光性組成物。

10 【請求項11】 アルカリ可溶性樹脂、酸架橋性化合物、および光酸発生剤を含有し、前記アルカリ可溶性樹脂が、分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物である感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子等の製造における微細加工に用いられるレジスト材料として好適な感光性組成物に関する。

【0002】

20 【従来の技術】LSIなどの半導体集積回路を初めとする各種の電子部品の微細加工に当たっては、レジストを用いたフォトリソグラフィ技術により微細パターンが形成されている。特に最近では、電子機器の多様化、多機能化および高密度化に伴い、より微細なレジストパターンを形成することが要求されている。微細なレジストパターンを形成するための一つの施策としては、露光光源の短波長化が挙げられ、最近では、ArFエキシマレーザー(193nm)や、YAGレーザーの5倍高調波(213nm)等の短波長光を露光光源として用いたレ

30 ジストパターン形成技術が開発されている。

【0003】しかしながら、通常のレジスト材料は、この波長領域の光を1/30ミクロン程度しか透過しないため、露光時にレジスト膜の表面から離れた部分にまで露光光を十分に到達させることができない。その結果、このようなレジスト材料では、短波長の露光光を用いても、微細パターンを形成することが困難であるという問題があった。

40 【0004】露光光の短波長化の効果を十分に発揮して微細なパターンを形成するためには、その波長の光に対して高い透明性を有するレジストが不可欠である。さらに、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、配線パターンの微細加工をより効果的に行なうためには、レジストは、十分なドライエッチング耐性を有していることが要求される。

50 【0005】そこで、光透明性に優れたレジスト材料として、特開平4-39665号には、脂環式炭化水素の骨格を有する重合性化合物と、アルカリ可溶性を有する重合性化合物との共重合体を含有するレジストが開示されている。このレジストは、光透明性に優れるとともに、十分なドライエッチング耐性を有するものである

が、現像液への溶解性に問題があった。すなわち、アルカリ溶解性を全く示さない脂環式化合物と、強力にアルカリ溶解性を示すカルボン酸化合物という、両極端な物性を有する2つの重合性化合物を共重合させた重合体を含有しているので、現像の際には、アルカリ溶解性の部分のみが溶解して不均一な溶解となることが避けられない。その結果、十分な解像性が得られにくく、未露光部での部分的な溶解によるクラックや表面あれが生じやすくなり、パターン形成の再現性も低いものであった。さらに、レジスト膜と基板との界面へ現像液が浸入して、最悪の場合にはパターンが倒壊してしまう。加えて、このような共重合体は相分離を起こしやすく、溶媒への溶解が不均一であるので、塗布溶媒の選択や基板への塗布性にも大きな問題があった。

【0006】このように、ArFエキシマレーザー等の短波長光に対して高い透明性を示すとともに優れたアルカリ溶解性を有し、かつ、解像性および再現性が良好であって、さらには微細加工のための十分なドライエッチング耐性を有するレジスト材料が望まれているものの、これらの条件を兼ね備えたレジスト材料は、いまだ開発

されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れたアルカリ現像性を有し、解像性、再現性が良好な感光性組成物を提供することを目的とする。

【0008】さらに、本発明の目的は、良好な解像性、再現性を有するとともに、短波長の紫外線に対する高い透明性や十分なドライエッチング耐性を示す感光性組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、酸分解性基を有する樹脂、光酸発生剤、および分子量2000以下のナフトールノボラック化合物を含有する感光性組成物が提供される。

【0010】また、本発明によれば、アルカリ可溶性樹脂、酸分解性基を有する化合物、光酸発生剤、および分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物を含有する感光性組成物が提供される。

【0011】さらに、本発明によれば、アルカリ可溶性樹脂、酸分解性基を有する化合物、光酸発生剤を含有し、前記酸分解性基を有する化合物が分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物である感光性組成物が提供される。

【0012】またさらに、本発明によれば、アルカリ可溶性樹脂として、分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物を含有する感光性組成物が提供される。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明における酸分解性基としては、例えば、tert-ブチルエステル、tert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリルエーテルおよびエステル

基、テトラヒドロピラニルエーテルおよびエステル等が挙げられる。かかる酸分解性基を有する樹脂としては、具体的には、tert-ブチルメタクリレートや、tert-ブチルアクリレート、tert-ブトキシカルボニル化ビニルフェノール、tert-ブトキシカルボニルオキシメチル化ビニルフェノール、tert-ブトキシカルボニル化ビニルナフトール、およびtert-ブトキシカルボニルオキシメチル化ビニルナフトール；トリメチルシリルメタクリレート、およびトリメチルシリルアクリレート；メタクリル酸テトラヒドロピラニルエステル、およびアクリル酸テトラヒドロピラニルエステルなどを、単量体とする共重合体が挙げられる。

【0015】このような酸分解性基を有する単量体の重合割合は、共重合体中5%以上50%未満であることが好ましい。5%未満では溶解抑制能が低下するおそれがあり、一方50%を越えると、アルカリ溶解性が低下するおそれがある。

【0016】本発明において、酸分解性基を有する樹脂の配合量は、組成物中、5wt%以上90wt%以下とすることが好ましい。5wt%未満であると感光性組成物の塗布性が低下し、90wt%を越える場合には、十分な感度を得ることが困難となる。

【0017】なお、前述の酸分解性基を有する樹脂は、アルカリ可溶性樹脂と、酸分解性基を有する化合物との組み合わせで置き換えてもよい。

【0018】ここで、アルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基を分子中に有する重合体、およびカルボン酸を分子中に有する重合体等、通常のアルカリ可溶性樹脂として知られているものを使用することができる。より具体的には、フェノールノボラック樹脂誘導体、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレン、およびアクリル酸やメタクリル酸などのアルカリ可溶性ビニル系モノマーを単量体とする重合体が挙げられる。特に、アクリル酸やメタクリル酸、ヒドロキシビニルナフタレンのようなモノマーを単量体とする重合体は、193nmの波長の露光光に対する透明性が高いので好ましい。

【0019】さらに本発明においては、分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物をアルカリ可溶性樹脂として用いることもできる。この場合には、ドライエッチング耐性が向上するので好ましい。

【0020】アルカリに可溶なビニルモノマーを用いる場合、その割合は、重合体中5%以上とすることが好ましい。この範囲を逸脱すると、アルカリ溶解性が低下するおそれがある。

【0021】本発明において、アルカリ可溶性樹脂の配合量は、通常、組成物中5wt%以上85wt%以下である。5wt%未満だと感光性組成物の塗布性が低下し、85wt%を越える場合には、十分な感度を得ることが困難となる。

5

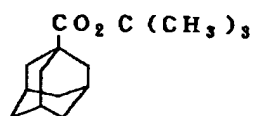
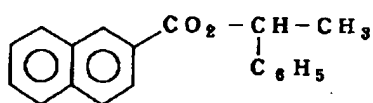
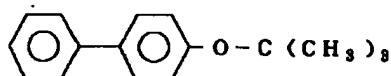
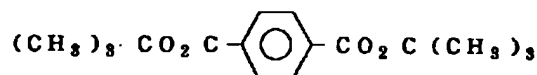
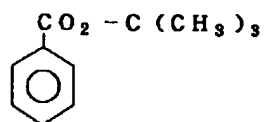
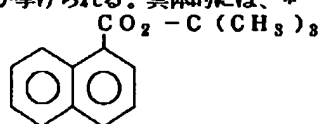
6

【0022】また、酸分解性基を有する化合物として
 は、例えば、米国特許第4,491,628号および同
 第4,603,101号、および特開昭63-2782
 9号等に記載された化合物が挙げられる。具体的には、*

*以下に示す化合物が挙げられる。

【0023】

【化3】



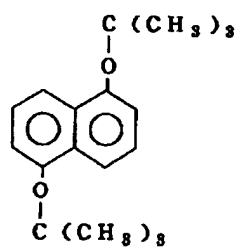
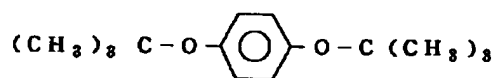
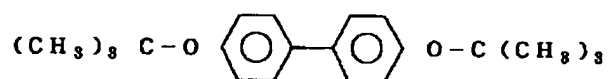
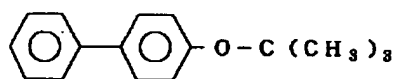
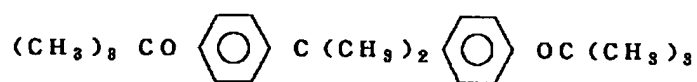
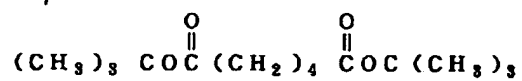
【0024】

※ ※【化4】

(5)

特開平9-127691

7



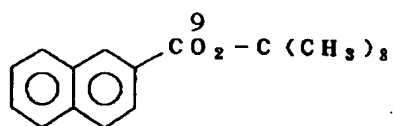
【0025】

【化5】

(6)

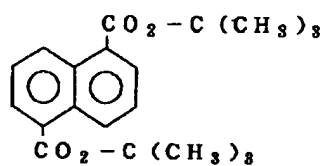
特開平9-127691

10

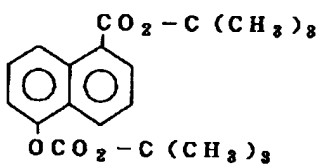
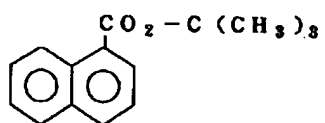


*【0026】

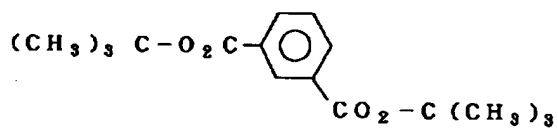
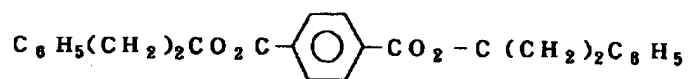
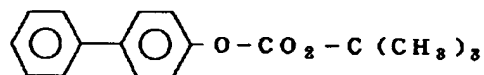
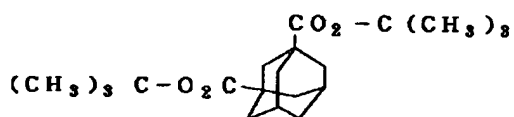
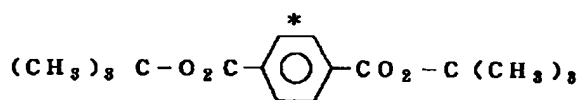
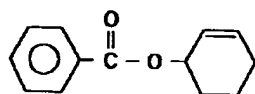
【化6】



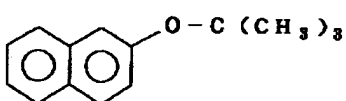
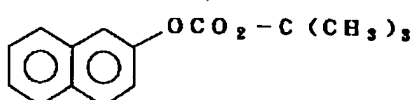
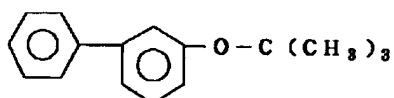
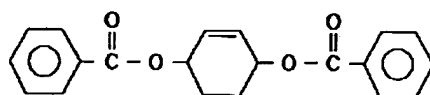
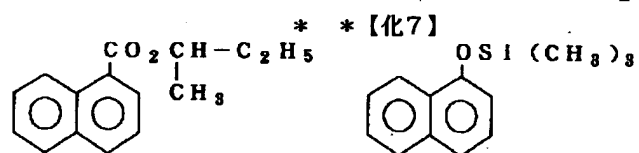
10



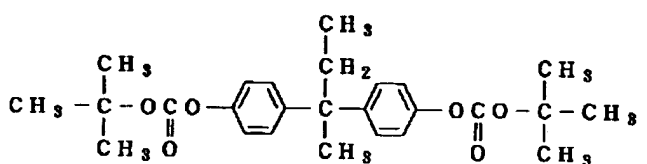
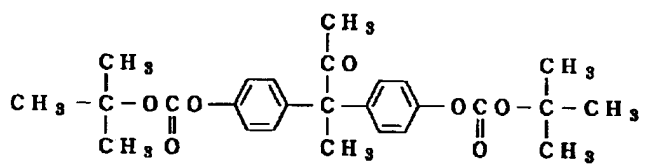
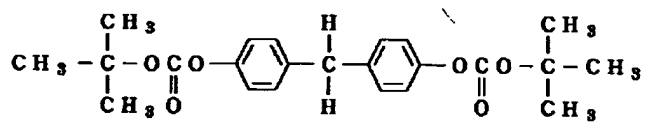
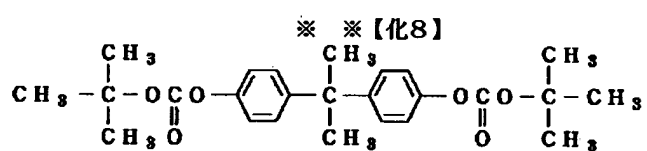
20



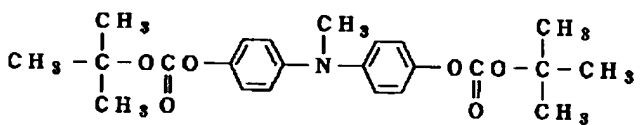
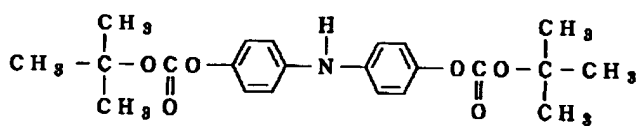
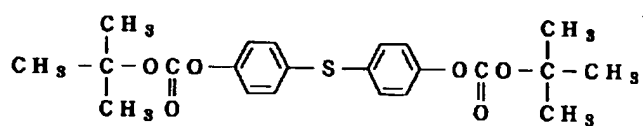
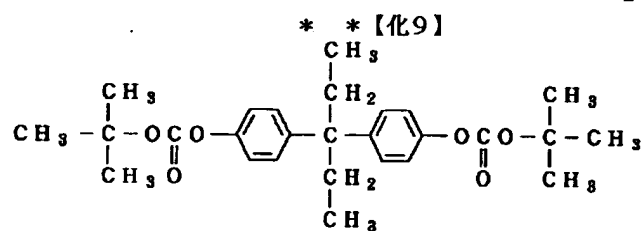
【0027】



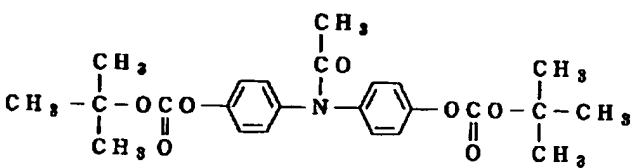
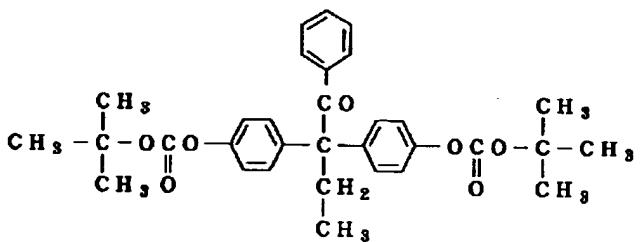
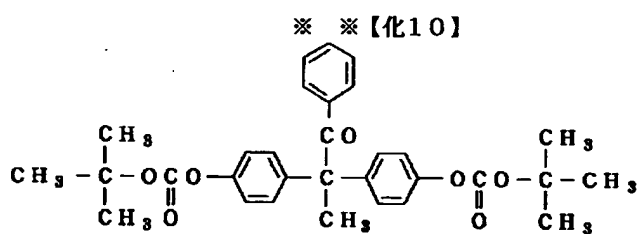
【0028】



【0029】



【0030】



【0031】

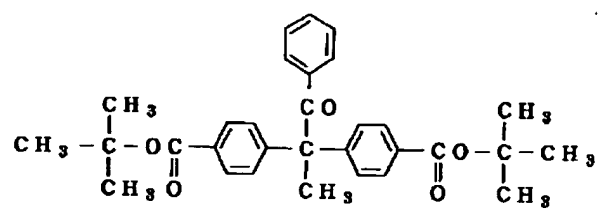
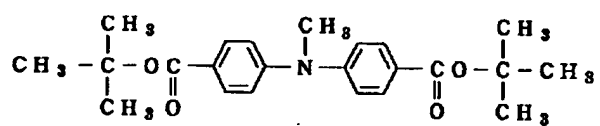
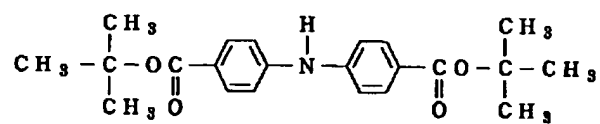
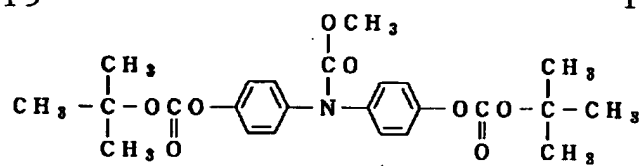
★ ★ 【化11】

(9)

特開平9-127691

15

16



【0032】

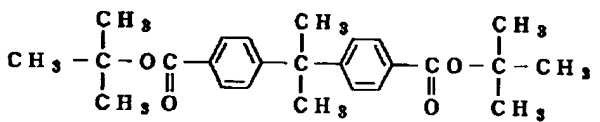
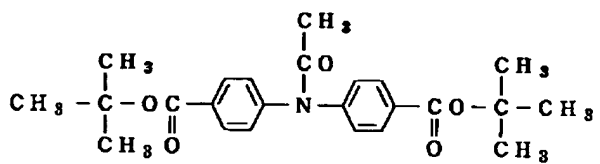
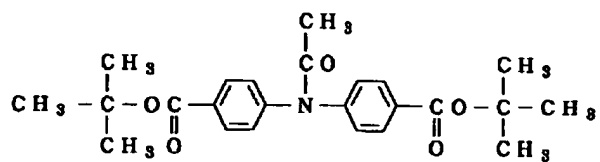
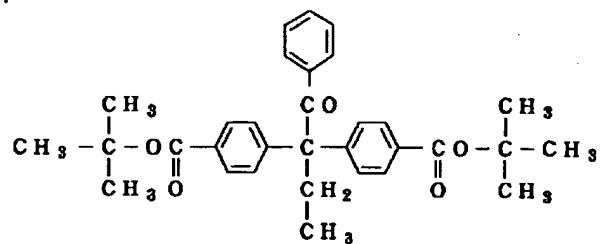
* * 【化12】

(10)

特開平9-127691

17

18



【0033】

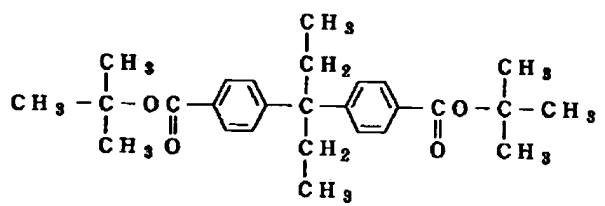
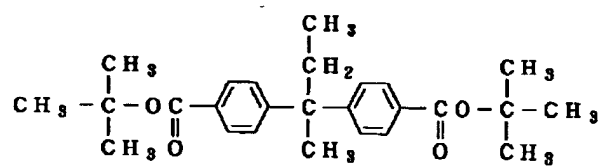
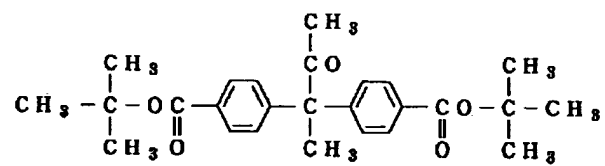
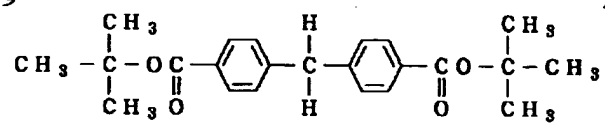
* * 【化13】

(11)

特開平9-127691

19

20

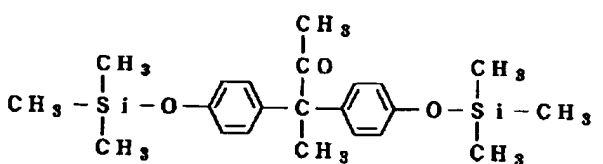
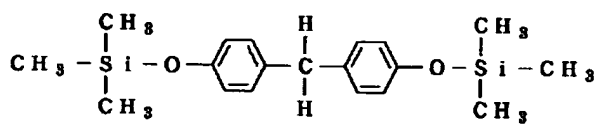
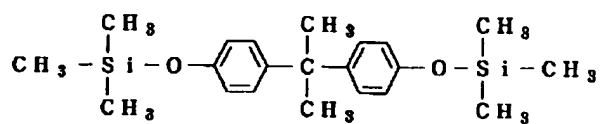
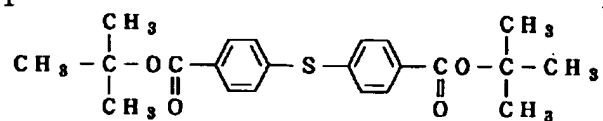


【0034】

* * 【化14】

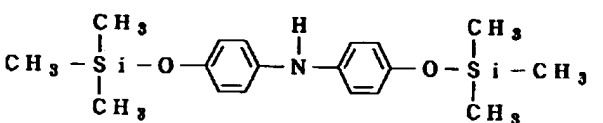
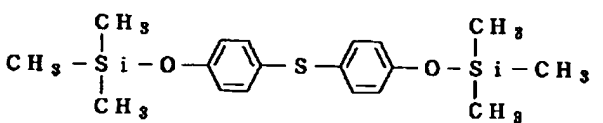
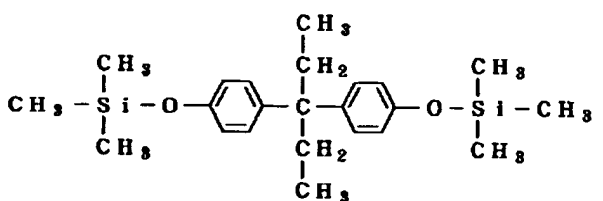
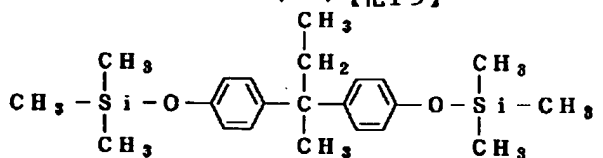
21

22



【0035】

* * 【化15】



【0036】

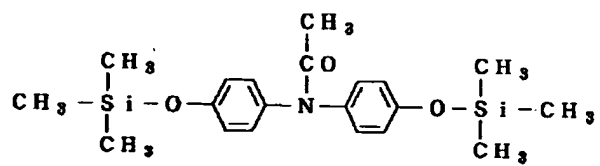
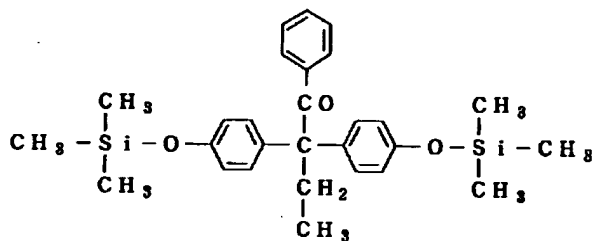
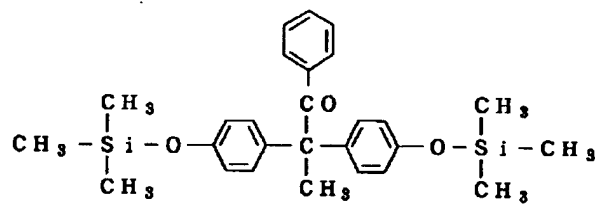
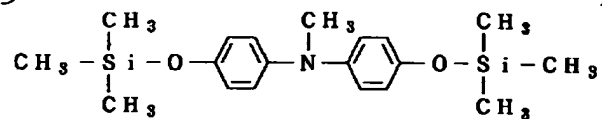
※50※ 【化16】

(13)

特開平9-127691

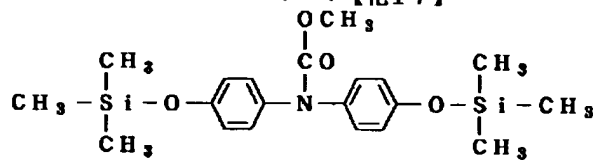
23

24



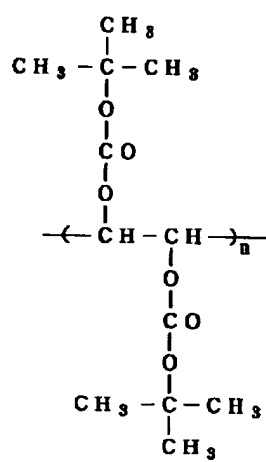
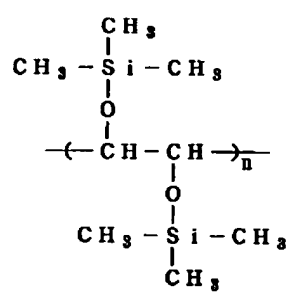
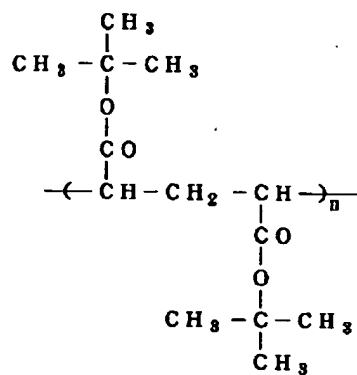
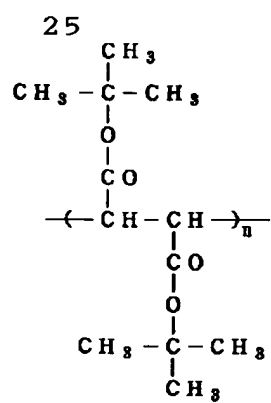
【0037】

* * 【化17】



【0038】

* * 【化18】



【0039】

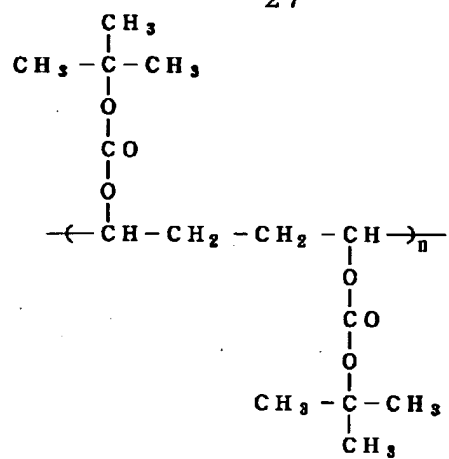
【化19】

(15)

特開平9-127691

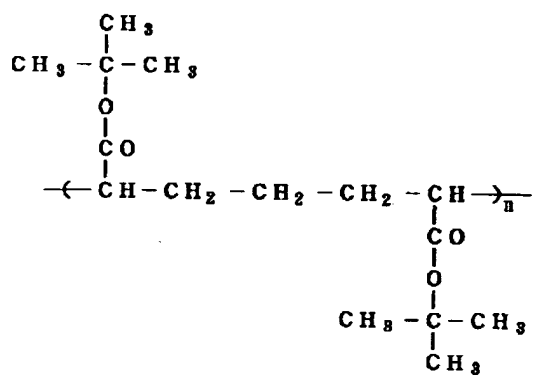
27

28

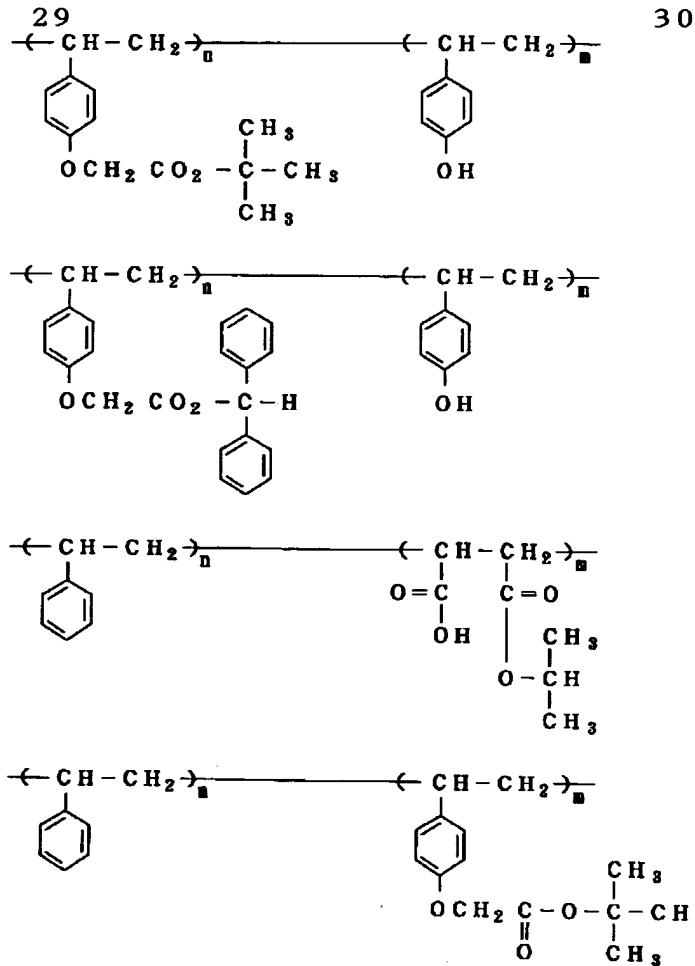


【0040】
【化20】

10



20



【0041】あるいは、カルボン酸またはフェノール性水酸基が導入された複合多環芳香族化合物のヒドロキシ末端の一部または全部を、酸で分解し得る保護基で置換して得られた化合物を、アルカリ可溶性樹脂として使用してもよい。この場合、酸で分解し得る保護基は、例えば、tert-ブチルエステル、tert-ブチルカーボネート、テトラヒドロピラニル基、アセタール基、およびトリメチルシリル基等とすることができる。かかる化合物をより具体的に例示すると、ナフタレンまたはアントラセンのポリヒドロキシ化合物、およびそれらのノボラック型縮合化合物のtert-ブチルカーボネートやアセタール化合物；ナフトールフタレインのtert-ブチルカーボネート；キナザリンまたはキニザリンのtert-ブチルカーボネート；ナフタレンまたはアントラセンのポリヒドロキシ化合物およびそれらのノボラック型縮合化合物のtert-ブチルオキシカーボニルメチル化物；ナフトールフタレインのtert-ブチルオキシカーボニルメチル化物などが挙げられる。なかでも、後述する一般式(1)で表される化合物のtert-ブチルカーボネートまたはtert-ブチルオキシカルボニルメチル化物またはアセタール化合物などが好適に用いられる。

* 【0042】これらの酸分解性基を有する化合物は、単独で、または2種類以上の混合物として、前述のアルカリ可溶性樹脂と組合わせて配合することができる。

【0043】また、酸分解性基を有する化合物は、アルカリ可溶性樹脂に対して、3wt%以上40wt%未満で配合することが好ましい。配合量が3wt%未満であると十分な溶解性を得るのが困難となり、一方、40wt%以上であると塗膜性または現像時の溶解速度が著しく低下するおそれがある。なお、酸分解性化合物の配合量は、より好ましくは10~30wt%である。

【0044】光酸発生剤としては、化学放射線の照射によって酸を発生する任意の化合物を使用することができる。かかる化合物としては、例えば、スルフォニウムやヨードニウムとトリフレートとのオニウム塩、ナフトキノンジアジド化合物、スルフォニル化合物、スルフォネート化合物、およびスルファミド化合物などが挙げられる。

【0045】なお、芳香環を全く含まない光酸発生剤（例えば、CMS-105、DAM-301、NDI-105やEPI-105（みどり化学製）等）を使用することもできるが、耐熱性の点を考慮すると、芳香族化合物を使用することが望ましい。

【0046】光酸発生剤としての芳香族化合物が、共役した多環芳香族の場合には、193nmの透明性が向上するので、より好ましいものとなる。なお、共役した多環芳香環とは、複数の芳香環が共役した状態にある定まった分子構造を有することを示し、共役とは、二重結合が一つおきに平面に近い状態に整列した状態を表わす。このような共役した多環芳香環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ビレン環、ナフタセン環、クリセン環、3,4ベンゾフェナントレン環、ペリレン環、ベンタセン環、およびピセン環が挙げられる。また、ピロール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、クロメン環、キノリンジノリン環、フタラジン環、キナリゾン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、チアントレン環、インドリジン環、ナフチリジン環、プリン環、アテリジン環、およびフルオレン環などの芳香環も、多環芳香環に相当する。

【0047】特に、ナフタレン環、アントラセン環およびフェナントレン環から選択された芳香環は、193nmの波長に対する透明性に優れ、十分なドライエッチング耐性を有するので望ましい。例えば、ナフタレン骨格またはジベンゾチオフェン骨格を有するオニウム塩やスルフォネート、スルフォニル、およびスルファミド化合物などを挙げることができる。より具体的には、NAT-105およびNDS-105などのナフタレン環を有するスルフォニウム塩；NDI-106などのナフタレン含有塩素化トリアジン；ナフタリジルトリフレートなどのスルホン酸イミド（以上みどり化学製）；ジベンゾチオフェン誘導体のオニウム塩（ダイキン化学製）；およびナフタレンバイスルホンなどの化合物が挙げられる。また、トリフェニルスルホニウムトリフレートは酸発生効率に優れるので、好適に用いることができる。

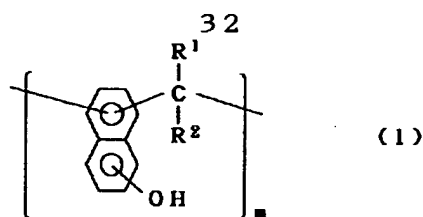
【0048】なお、本発明の感光性組成物において、光酸発生剤は、単独または2種類以上を混合して使用してもよい。

【0049】光酸発生剤の配合量は、感光性組成物の全固形分中、0.1wt%以上20wt%未満とすることが好ましい。0.1wt%未満の場合には、十分な感度を得ることが困難となり、一方、20wt%以上の場合には、塗膜性が著しく低下するおそれがある。

【0050】本発明の感光性組成物に含有されるナフトールノボラック化合物とは、ナフトールまたはその誘導体をカルボニル化合物で縮合して得られるノボラック型化合物であり、例えば、下記に示す一般式(1)で表わすことができる。

【0051】

【化21】

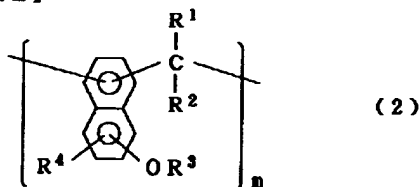


【0052】上記一般式(1)中、R¹ およびR² は、同一であっても異なってもよく、水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、または環状置換基であり、mは重合度を示す整数である。ここで、mは15以下、R¹ およびR² がアルキル基である場合、その炭素数は、1~10であることが好ましく、このアルキル基に導入され得る置換基としては、ハロゲン原子、カルボキシル基等が挙げられる。さらに、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子等の置換基がナフタレン骨格に導入されていてもよい。

【0053】さらに、下記一般式(2)で表わされる化合物を用いることもできる。

【0054】

【化22】



【0055】上記一般式(2)中、R¹ およびR² は、同一であっても異なってもよく、水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、または環状置換基であり、R³ は酸分解性基または水素原子であり、R⁴ は水素原子、アルキル基、カルボキシル基またはそのエステルであり、mは重合度を示す整数である。

【0056】この化合物の原料の1つであるナフトール誘導体とは、具体的には、少なくとも1つのヒドロキシル基が導入されたナフタレン骨格を有する化合物であって、一部の水素原子がメチル基などのアルキル基やハロゲン原子で置換された化合物を示す。なお、ヒドロキシル基が1つの場合、導入される位置は、ナフタレン骨格のα位およびβ位のいずれでもよい。

【0057】また、カルボニル化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパノール、ブチラール、グリオキシル酸、アセトン、ブタノン、プロパノン、ペンタノン、ヘキサノン、ヘプタノン、オクタノン、ノナノン、デカノンおよびそれらの環状化合物等が挙げられる。さらに、ビシクロ化合物を使用することもできる。

【0058】前述のナフトールまたはその誘導体とカルボニル化合物との2種類の原料は、適宜選択して目的のナフトールノボラック化合物を得ることができるが、特に、カルボニル化合物を、ホルムアルデヒド、アセトア

33

ルデヒド、アロパノール、ブチラールおよびグリオキシル酸から選択し、このカルボニル化合物とナフトールとを使用することが好ましい。この場合には、合成が容易であるとともに、アルカリ溶解性および溶解抑止能に優れたナフトールノボラック化合物を得ることができる。

【0059】かかるカルボニル化合物は、通常分子量が大きくなるにしたがって得られるナフトールノボラック化合物のアルカリ溶解性が低下するが、逆に193nmの透明性が向上するため、多量に配合することが可能となる。例えば、アダマンタノン、ノビノン、デカロン、カンファ、ノルカンファ、ビスクロノナン-オンなどが挙げられる。また、グリオキシル酸は、溶解抑止能は低いものの、アルカリ溶解性を向上させるうえで特に好ましい。また、グリオキシル酸にアセタールやtert-ブチル基を導入した場合、酸分解性も付与できるので望ましいものとなる。

【0060】こうしたナフトールノボラック化合物は、具体的には、ナフトールまたはその誘導体にカルボニル化合物を加え、例えば、シュウ酸、硫酸、リン酸、またはオキシ塩化2リンといった酸触媒などの作用によって縮合させて合成することができる。このとき、本発明に用いられるナフトールノボラック化合物は、通常、単量体から十数量体の混合物として得られる。本発明において、ナフトールノボラック化合物の分子量が2000以下に限定される理由は、この範囲を逸脱すると、現像時の溶解速度の低下を生じるおそれがあるからである。一方、ナフトールノボラック化合物の分子量があまりに低いと、その溶解抑止能や感光性組成物の塗布性が低下する傾向があるため、ナフトールノボラック化合物の分子量は、200~2000であることが好ましい。

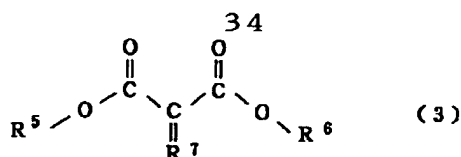
【0061】このようなナフトールノボラック化合物は、単独で用いても、あるいは2種類以上の混合物として用いてもよい。

【0062】また、ナフトールノボラック化合物の配合量は、感光性組成物の全固形分中、3wt%以上90wt%未満であることが好ましい。この化合物の配合量が3wt%未満であるとアルカリ溶解性を変化させることが困難となり、逆に90wt%以上であると、透明性が低下するおそれがある。

【0063】なお、本発明においては、上述したような分子量2,000以下のナフトールノボラック化合物をアルカリ可溶性樹脂として用い、この化合物に対して感光剤を配合して感光性組成物を調製することもできる。この場合、感光剤としては、例えば、メルドラム酸のジアゾ化合物のようにマロン酸誘導体が好適に用いられる。かかる化合物は、下記一般式(3)で表される。

【0064】

【化23】



【0065】ここで、R⁵ および R⁶ はアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。R⁷ はジアゾ基または2価の有機基を示す。また、R⁵ と R⁶ とは、部分的に結合して環状化合物を形成しても構わない。さらに、R⁵、R⁶ および R⁷ に芳香族化合物を含有しない場合には、193nmの透明性が向上するので好ましい。あるいは、芳香族を含有した場合には、複合多環芳香環化合物であると193nmの透明性が向上するので望ましいものとなる。

【0066】なお、感光剤の配合割合は、アルカリ可溶性樹脂としてのナフトールノボラック化合物に対して5~50%が好ましい。5%未満の場合には、十分な感度を得ることが困難となり、一方50%を越えると、塗膜性が著しく低下するおそれがある。

【0067】また、上述のナフトールノボラック化合物をアルカリ可溶性樹脂として用いて、ポジ型またはネガ型の化学増幅型レジストを調製することもできる。例えば、ポジ型の化学増幅型レジストは、ナフトールノボラック化合物と、上述したような酸分解性の化合物及び光酸発生剤とを配合して調製することができる。

【0068】一方、ネガ型の化学増幅型レジストとする場合には、ナフトールノボラック化合物に対し、酸架橋性の化合物及び光酸発生剤を配合する。ここで、酸架橋性の化合物としては、メチロール化された含窒素複素環化合物を使用することができ、具体的には、サイメルシリーズ(三井サイアナミット社製)、ナフチリジン、アミノブテリジン、ジアミノプリン、及びトリウムタレンのメチロール化物(メラミン樹脂)等が挙げられる。

【0069】この場合、酸架橋性化合物の配合割合は、ナフトールノボラックに対して2.5~20%が好ましく、5~15%がより好ましい。この範囲を逸脱すると、感度あるいは解像性が低下するおそれがあるからである。

【0070】次に、本発明の感光性組成物の成分の1つである樹脂について、さらに詳細に説明する。

【0071】この樹脂が、脂環式骨格を有する重合性化合物を単量体とする共重合体である場合には、193nmの紫外線に対する透明性を損なうことなくドライエッチング耐性を向上させることができるので好ましい。

【0072】なお、脂環式骨格とは、C_nH_{2n}(nは3以上の整数)で表わされる環状シクロ化合物やビスシクロ化合物、およびこれらの縮合環、さらには置換体であり、具体的には、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、およびそれらの橋かけ炭化水素、スピロヘ

35

アタン、スピロオクタンなどのスピロ環；ノルボルン環、アダマンチル環、ボルネン環、メンチル環、メンタン環などのテルペン環；ツジャン、サビネン、ツジョン、カラン、カレン、ピナン、ノルピナン、ボルナン、フェンカン、トリシクレン、コレステリック環などのステロイド；タンジュウサン、ジギタロイド類、ショウノウ環、イソショウノウ環、セスキテルペン環、サントン環、ジテルペン環、トリテルペン環、ステロイドサボニン環などが挙げられる。

【0073】脂環式骨格を有する重合性化合物としては、例えば、前述の脂環式骨格から2個の水素原子を脱水素して生じる二重結合を有する化合物、および脂環式骨格を含むアルコールとアクリル酸およびメタクリル酸などの重合性カルボン酸とのエステルなどのビニル系化合物が挙げられる。より具体的には、アダマンチルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、およびシス-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などの化合物が用いられる。したがって、これらの化合物と、例えばtert-ブチルエステルなどの酸分解性基を有するビニル系化合物とを共重合させて得られた重合体を、本発明の感光性組成物における樹脂として使用することができる。また、tert-ブチルエステルなど酸分解性基を有するビニル系化合物の代わりに、アルカリ可溶性ビニル系化合物を前述の化合物と共重合させた樹脂を使用してもよい。これらの脂環式骨格を有する重合性化合物は、単独または、2種類以上の混合物として使用することができる。

【0074】かかる脂環式骨格を有する重合性化合物の割合は、共重合体中20%以上60%未満であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、それぞれドライエッチング耐性、アルカリ溶解性が低下するおそれがある。

【0075】さらに、前述の脂環式骨格を有する重合性化合物が、25℃の水溶液中でのpKaが7以上11以下という特性を有する場合には、ドライエッチング耐性、193nmの波長に対する透明性に加えて、さらにアルカリ溶解性を向上させることができるのでより好ましいものとなる。なおここで、重合性化合物のpKaの値を7以上11以下と規定した理由は、pKaが7未満だと脂環式骨格と酸性置換基とのアルカリ溶解性の差異が大きいため、十分な溶解性が得られ難く、逆に、pKaが11を越えるとアルカリ溶解性がさほど向上しないからである。

【0076】pKa7~11の範囲の重合性化合物としては、例えば、アロパノンオキシムやアロパナルオキシム基；ヒドロキシイミノペンタノンおよびジメチルグリオキシム等のケトンオキシム構造を含むアルキル基；N-ヒドロキシサクシニイミド構造を含むアルキル基；

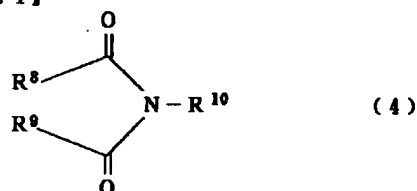
36

シクロペンテン1, 3-ジオンやアセチルアセトン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン等のジカルボニルメチレン構造を含む置換基；スルファミド構造を有する置換基；多置換スルフォニルメタン構造を含むアルキル基；ヘキサチオール等のチオールを含むアルキル基；ヒドロキシシクロペンテン等のエノール構造を含むアルコール、フルフリルアルコール構造を含む置換基；アミッド酸構造を含むアルキル基；フェノール、クレゾールおよびサリシルアルデヒド等のフェノール性水酸基を含む置換基；およびトリアジン骨格を有する置換基を有する脂環型重合性化合物が挙げられる。

【0077】特に、下記に示す一般式(4)~(6)で表される構造を有する化合物を用いると、アルカリ溶解性がいっそう向上するため最も好ましい。

【0078】

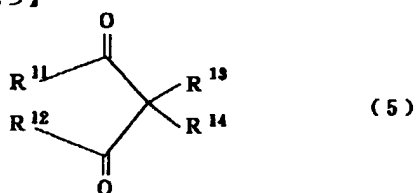
【化24】



【0079】上記一般式(4)中、R8, R9, およびR10の少なくとも1つは脂環族を含む1価の有機基であり、その他はアルキル基である。R8 およびR9 は部分的に結合し環状化合物を形成してもよく、R10はヒドロキシル基であってもよい。

【0080】

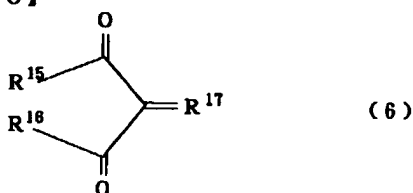
【化25】



【0081】上記一般式(5)中、R11, R12, R13およびR14の少なくとも1つは脂環族を含む1価の有機基であり、その他は水素原子またはアルキル基を示す。R11とR12とは部分的に結合して環状化合物を形成してもよく、R13とR14とは、部分的に結合して環状化合物を形成してもよい。

【0082】

【化26】



【0083】上記一般式(6)中、R15, R16, および

R¹⁷の少なくとも1つは脂環族を含む1価の有機基であり、その他は水素原子あるいはアルキル基を示す。また、R¹⁵とR¹⁶とは部分的に結合して環状化合物を形成してもよい。

【0084】なお、pKa7~11の範囲の酸性置換基を有する脂環式骨格を含む重合性化合物において、酸性置換基と脂環式骨格との組み合わせは、何等限定されるものではなく、適宜選択して組み合わせることができる。すなわち、かかる重合性化合物は、脂環式骨格およびこれに導入された酸性置換基と、重合性二重結合とを同時に有する任意の化合物とすることができる。

【0085】本発明において上述したような重合体は、酸性置換基が導入された脂環式構造および重合性二重結合を分子中に有する重合性化合物を、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合やチグラナーナック触媒下で重合させることで、容易に得ることができる。一般に、脂環式構造及び重合性二重結合を分子中に有する重合性化合物は、後者の触媒を用いることによって高分子量のポリマーとすることができる。しかしながら本発明では、低分子量のポリマーであっても、成膜さえできれば何等問題ないため、ラジカル重合など簡便な手法を用いて重合し、低分子量化合物と高分子量化合物との混合した状態で用いてもよい。

【0086】またこのとき、高分子化合物のアルカリ溶解性調整やレジストと基板との密着性向上の観点から、アクリル酸や無水マレイン酸及びこれらのエステル置換体、ビニルフェノール、ビニルナフトール、ナフトールオキシメタクリレート、SO₂などと共重合させることが好ましい。さらに、これらアルカリ可溶性化合物のアルカリ可溶性基について、アルカリ溶液に対する溶解抑制能を有する酸分解性基で保護してなる化合物を共重合させても構わない。

【0087】なお、共重合成分が、tert-ブチルメタクリレートや、tert-ブトキシカルボニルメチル化ビニルフェノール、tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン、tert-ブトキシカルボニル化ビニルナフトール、tert-ブトキシカルボニルメチル化ビニルナフトール等のtert-ブチルエステル；トリメチルシリルエーテルまたはエステル基；テトラヒドロピラニルエーテルまたはエステル基などのアセタール化合物等の酸分解性基を含む場合には、tert-ブチル基などの酸分解性置換基を有する化合物を他の成分として含有させなくともよい。

【0088】pKa7~11の範囲の酸性置換基が導入された脂環式骨格を有する重合性化合物の重合割合は、共重合体中20%以上であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、ドライエッチング耐性が低下するおそれがある。

【0089】これらの重合性化合物は、単独で、または2種類以上の混合体として使用することができる。

【0090】さらに、本発明の感光性組成物に含有される樹脂は、193nmの紫外線に対する吸光度を1μm当たり2以下に抑えることが好ましく、この範囲であると、透明性が著しく向上する。前記樹脂の193nmの吸光度を1μm当たり2以下とするためには、分子中のベンゼン環の総重量を20wt%未満とすることが好ましく、ベンゼン環が含まれないことがより好ましい。

【0091】なお、このような点を考慮すると、前述のようなpKa7~11の酸性置換基が導入された脂環式骨格を有する重合性化合物における酸性置換基としては、プロパノンオキシムやプロパナルオキシム基；ヒドロキシイミノペンタンおよびジメチルグリオキシム等のケトンオキシム構造を含むアルキル基；N-ヒドロキシサクシンイミド構造を含むアルキル基；シクロペンテン1,3-ジオンやアセチルアセトン、マロン酸、および3-メチル-2,4-ペンタンジオン等のジカルボニルメチレン構造を含む置換基；スルファミド構造を有する置換基、多置換スルフォニルメタン構造を含むアルキル基；ヘキサントールなどのチオールを含むアルキル基；ヒドロキシシクロペンテンのようなエノール構造を含むアルコール、フルフリルアルコール構造を含む置換基；アミック酸構造を含むアルキル基が望まれる。

【0092】また、かかる樹脂が硫黄原子を含まない場合には、無臭性となるので好ましい。なお、本発明の感光性組成物には、前述の成分に加えて、必要に応じて塗膜改質剤としての界面活性剤、例えば、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリスチレンなどの他のポリマー、または反射防止剤としての染料などを配合してもよい。

【0093】次に、ポジ型の化学増幅型レジストを例に挙げて、本発明の感光性組成物の調製方法を説明する。まず、所定の溶媒に樹脂を溶解した後、光酸発生剤、およびナフトールノボラック化合物などを加え、均質することによってレジスト溶液を得る。なお、酸分解性基を有しないアルカリ可溶性樹脂を使用する場合には、この樹脂成分とともに酸分解性化合物を配合する。

【0094】通常、溶媒としては、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、およびブチルセルソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、またはγ-ブチロラクトン等のエステル、ラクトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール系溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で使用しても、混合溶媒として使用しても良い。また、これらの混合溶媒は、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素またはエタノール、

イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコールを適量含んでいてもよい。

【0095】上述のようにして調製された本発明の感光性組成物を用いたレジストパターン形成プロセスについて説明する。

【0096】まず、前記成分を有機溶媒に溶解して調製された感光性組成物の溶液を、回転塗布法やディッピング法により基板上に塗布した後、ホットプレートなどを用いて約150℃以下、好ましくは70～120℃で加熱してレジストの溶媒を蒸発させ、上記組成物を主成分として含む感光性の樹脂層（レジスト膜）を形成する。レジストを基板へ塗布するに当たっては、通常この分野で行なわれている任意の方法を用いることができる。

【0097】ここで用いる基板としては、たとえばシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAsなどのIII-V族化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。

【0098】なお、溶媒の蒸発後、基板上に形成されるレジスト膜の膜厚は、用途によって異なるが、通常0.05～15μmの範囲内にあることが好ましい。この範囲を逸脱すると、感度が著しく低下したり、解像度が低下するおそれがある。

【0099】次いで、基板上に形成されたレジスト膜に対しパターン露光、すなわち、所望のパターンに従って、所定のマスクパターンを介して化学放射線の照射を行なう。このパターン露光に用いられる化学放射線としては、電子ビーム、X線、低圧水銀ランプ光、KrFやArFのエキシマレーザ光、シンクロトロンオービタルディエーション光、γ線、およびイオンビーム等が挙げられるが、本発明の感光性組成物は、短波長の紫外線を

用いた際に、特にその効果を発揮する。

【0100】続いて、露光後のレジスト膜を熱板、オープン等を用いて、または赤外線照射などによって、50℃～150℃の温度で加熱処理することによりベーキングを行なう。これは、光反応を触媒的に増幅させるために行なう。すなわち、化学放射線の照射によって触媒量の光酸発生剤から酸を発生させ、露光後加熱によって、現像液に対するレジスト膜の溶解性を変化させる。

【0101】最後に、ベーキング後のレジスト膜をアルカリ水溶液を用いて浸漬法、スプレー法等により現像処理することにより所望のパターンが形成される。ここで、現像液として用いるアルカリ水溶液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの有機アルカリ水溶液、または水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ水溶液などを、15wt%以下の濃度で使用することができる。また、現像液として有機溶媒を添加したものでもよく、その添加量は、アルカリ水溶液に対して、通常1wt%～50wt%の範囲であることが望ましい。

【0102】現像処理後の基板およびレジスト膜に対し

ては、水等を用いてリンス処理を施してもよい。

【0103】以上の工程によって、コントラストの高いパターンを、再現性よく形成することができる。これは、本発明の感光性組成物が、ナフトールノボラック化合物を含有することに起因するものであり、以下のように説明することができる。

【0104】すなわち、このノボラック型化合物の原料であるナフトールまたはその誘導体は、ナフテン骨格を有しているため透明性が高く、分子量が低いために、吸収波長の広域化が抑えられる。したがって、193nmのArFエキシマレーザ光に対し、感度よく露光することができる。

【0105】さらに、ナフトールまたはその誘導体をカルボニル化合物で縮合したナフトールノボラック化合物は、酸分解性基に対して非常に高い相互作用を有するので、酸分解性基が分解されない未露光部で選択的に溶解抑制効果を高めることができる。その結果、現像の際には、露光部と未露光部との溶解速度の差を著しく向上させて、コントラストの高いパターンを形成することが可能となる。なお、ナフトールノボラック化合物は、低分子量でも軟化点、およびドライエッチング耐性が高いので、レジストに要求される耐熱性、ドライエッチング耐性を損なうことなく、溶解抑制能のみが向上するものと考えられる。

【0106】上述したように、ナフトールまたはその誘導体をカルボニル化合物で縮合した低分子量のナフトールノボラック化合物は、短波長光に対して透明性が高く、分子量変化が激しい。したがって、このような化合物を樹脂成分として用いて、酸架橋性の化合物と光酸発生剤とを配合して得られたネガ型の化学増幅型レジストを用いた場合には、パターン形状が良好で、コントラストが高く、しかもドライエッチング耐性の高いレジストパターンを形成することができる。

【0107】さらに、通常の感光剤と、上述のようなナフトールノボラック化合物とを配合して得られたレジストを用いた場合にも、パターン形状が良好でドライエッチング耐性の高いレジストパターンを形成することができる。加えて、このようなレジストは、空気中の塩基性物質の影響を受けにくいので環境安定性も高い。このため、寸法変動の少ないパターンを形成することができる。

【0108】また、本発明の感光性組成物の1つの成分である樹脂に、脂環式化合物を導入することによって、透明性を損なうことなくナフトールノボラック化合物の効果をもさらに高めるとともに、ドライエッチング耐性を向上させることができる。この脂環式化合物が、pKa7～11の酸性置換基を含む場合には、ある程度のアルカリ溶解性を有することになるので、現像液への溶解性もさらに向上し、レジストパターンのはがれなどのない再現性に優れた現像を、極めて容易に行なうことができ

る。

【0109】

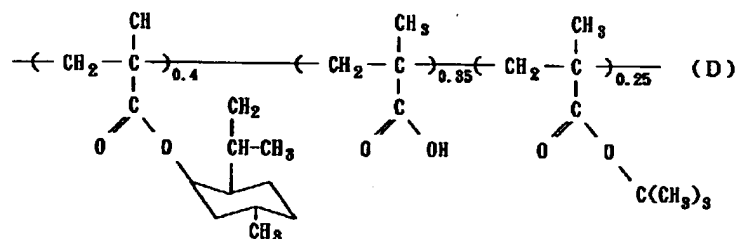
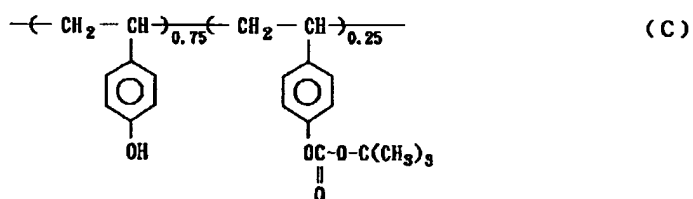
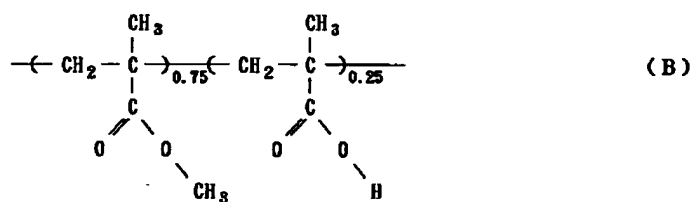
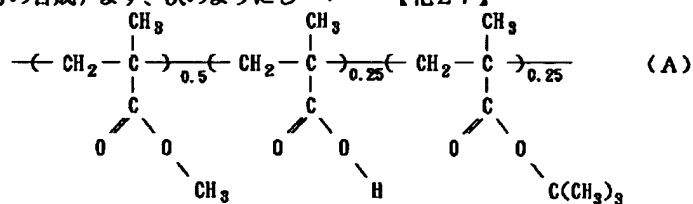
【発明の実施の形態】以下、具体例を示して本発明をより詳細に説明する。

【0110】（樹脂成分の合成）まず、次のようにし

*て、本発明の感光性組成物の主成分となる樹脂成分（成分A～H）を合成した。この樹脂成分A～Hを以下に示す。

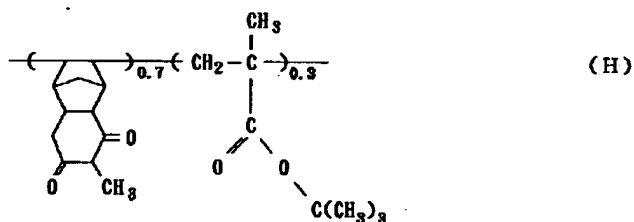
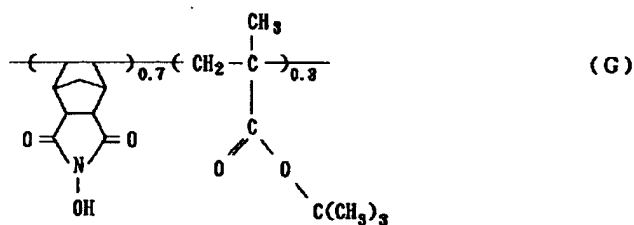
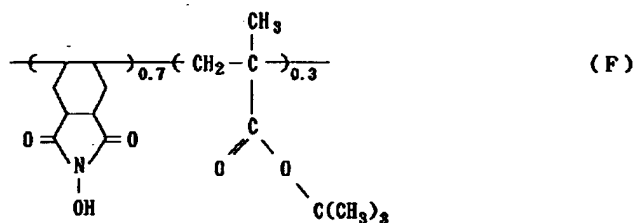
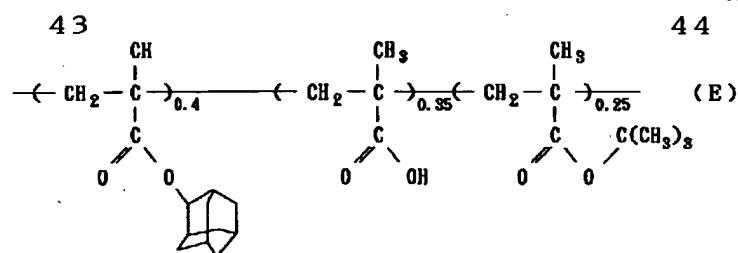
【0111】

【化27】



【0112】

※ ※【化28】



【0113】メチルメタクリレート0.5モル、メタクリル酸0.25モル、およびtert-ブチルメタクリレート0.25モルの混合物に、0.05モルのアゾイソブチロニトリル(AIBN)を加え、4倍重量のテトラヒドロフラン中で、Ar雰囲気下、60℃で48時間反応させた。反応生成物をヘキサン中に滴下して生じた沈殿を濾別し、乾燥して得られたアクリル系共重合体を化合物Aとした。なお、この重合体の平均分子量は13,000であった。

【0114】メチルメタクリレート0.75モル、およびメタクリル酸0.25モルの混合物に、0.05モルのアゾイソブチロニトリル(AIBN)を加え、4倍重量のテトラヒドロフラン中で、Ar雰囲気下、60℃で48時間反応させた。反応生成物をヘキサン中に滴下して生じた沈殿を濾別し、乾燥して得られたアクリル系共重合体を化合物Bとした。なお、この重合体の平均分子量は11,000であった。

【0115】ポリヒドロキシスチレン0.1モルをテトラヒドロフランに溶解して得られた溶液に、水素化ナトリウム(0.03モル)を作用させた。さらにこの混合液に、0.03モルのジ-tert-ブチル2炭酸エス*50

30*テルを加えて、室温で4時間攪拌した。その後、得られた反応溶液を水に投入し、溶液を中和して生じた沈殿を濾別した後、再沈して得られたtert-ブトキシカルボニル化ポリヒドロキシスチレンを化合物Cとした。

【0116】なお、この化合物Cにおいて、tert-ブトキシカルボニル基の導入率は、全体のOHに対して25mol%であった。

【0117】メンチルメタクリレート0.4モル、メタクリル酸0.35モル、およびtert-ブチルメタクリレート0.25モルの混合物に、0.05モルのアゾイソブチロニトリル(AIBN)を加え、4倍重量のテトラヒドロフラン中で、Ar雰囲気下、60℃で48時間反応させた。反応生成物をヘキサン中に滴下して生じた沈殿を濾別した後、乾燥して得られたアクリル系共重合体を化合物Dとした。なお、この共重合体の平均分子量は10,000であった。

【0118】アダマンチルメタクリレート0.4モル、メタクリル酸0.35モル、およびtert-ブチルメタクリレート0.25モルの混合物に、0.05モルのアゾイソブチロニトリル(AIBN)を加え、4倍重量のテトラヒドロフラン中で、Ar雰囲気下、60℃で4

8時間反応させた。反応生成物を、ヘキサン中に滴下して生じた沈殿を分別した後、乾燥して得られたアクリル系共重合体を化合物Eとした。なお、この共重合体の平均分子量は8,000であった。

【0119】pkaが7以上11以下の酸性置換基が導入された脂環式構造と、重合性二重結合とを分子中に有する重合性化合物として、N-トリメチルシリルオキシテトラヒドロフタルイミド (NTSTHFI) 0.7モル、および酸分解性置換基を有する重合性化合物であるtert-ブチルメタクリレート (t-BM) 0.3モルをテトラヒドロフラン (THF) 150gに混合した。続いて、この混合液にチグラナータター触媒としての塩化チタン-アルキルアルミニウム触媒を添加して、70℃で9時間加熱した後、反応液をクエンチした。クエンチ後の溶液をヘキサン溶媒中に滴下することによって、NTSTHFI-t-BM70:30共重合体を得て、さらにこれを5wt%酢酸で脱トリメチルシリル化してHTHFI-t-BMを得て化合物Fとした。なお、この共重合体の平均分子量は約15,000であった。

【0120】0.7モルのN-トリメチルシリルオキシ5-ノルボルネン2,3-ジカルボキシイミド (NTNDI) と、0.3モルのtert-ブチルメタクリレートとを、テトラヒドロフラン200gに溶解して溶液を得た。さらに、この溶液にチグラナータター触媒を加えて、60℃で18時間加熱した。次いで、アセトン-メタノール溶媒中に滴下し、NTNDIと、tert-ブチルメタクリレートとの7:3共重合体を得た。最後に、この共重合体を5wt%酢酸メタノール溶液により脱トリメチルシリル化して化合物Gとした。なお、この共重合体の平均分子量は10,000であった。

【0121】0.7モルの6-メチル-6,8,9,10-テトラヒドロ-1,4-メタノ-ナフタレン-5,7-ジオン (MTCDO) と、0.3モルのtert-ブチルメタクリレートとをテトラヒドロフラン200gに溶解して溶液を得た。さらにこの溶液に、チグラナータター触媒を加えて60℃で18時間加熱した。次いで、アセトン-メタノール溶媒中に滴下し、MTCDOと、tert-ブチルメタクリレートとの7:3共重合体を得、化合物Hとした。なお、この共重合体の平均分子量は、7,200であった。

【0122】(ナフトールノボラック化合物の合成)

0.5モルの α -ナフトールに、0.25モル当量のホルムアルデヒド水溶液を加え、110℃に加熱してナフトールを溶融させ、3時間攪拌して反応せしめた。その後、2mmHgまで減圧して200℃まで徐々に温度を上昇させ、残留モノマーを除去した。最後に、室温までに冷却してナフトールノボラック化合物Iを得た。

【0123】また、ホルムアルデヒドをブチラルで置き換える以外は前述と同様の手順で化合物を合成し、ここで得られた化合物を、ナフトールノボラック化合物J

とした。さらに、ホルムアルデヒドをグリオキシルで置き換える以外は前述と同様の手順で化合物を合成し、ここで得られた化合物を、ナフトールノボラック化合物Kとした。

【0124】0.5モルの α -ナフトールと、2-アダマンタノン (0.25モル等量) とをエチルセロソルブアセテート40mlに溶解し、オキシ塩化二リン3gを加えて3時間反応した。その後、2mmHgまで減圧して200℃まで徐々に温度を上昇させ、エチルセロソルブアセテートと未反応物を留去してノボラック化合物Lを得た。

【0125】 α -ナフトールを β -ナフトールに変更し、エチルセロソルブアセテートをシクロヘキサノンに変更する以外は、前述と同様の手法で β -ナフトールを縮合してノボラック化合物Mを得た。下記表1に、これらナフトールノボラック化合物の分子量をまとめた。

【0126】

【表1】

表 1

| | | |
|---|------------------------|------|
| I | α ナフトールノボラック化合物 | 700 |
| J | α ナフトールノボラック化合物 | 1000 |
| K | α ナフトールノボラック化合物 | 500 |
| L | α ナフトールノボラック化合物 | 400 |
| M | β ナフトールノボラック化合物 | 500 |

【0127】(酸分解性基を有する化合物の合成) 以下のようにして、tert-ブトキシカルボニル化1,1'-ビ-2-ナフトール (化合物aa-1)、tert-ブトキシカルボニル化キナリザニン (化合物aa-2)、酢酸tert-ブチル化ナフトール (化合物aa-3) およびtert-ブトキシカルボニル化ナフトールノボラック (化合物aa-4, aa-5) の5種類の酸分解性化合物を合成した。

【0128】1,1'-ビ-2-ナフトール (0.1モル) をテトラヒドロフランに溶解して得られた溶液に、水素化ナトリウム (0.22モル) を作用させた。さらにこの反応液に、ジ-tert-ブチル2炭酸エステル (0.22モル) を加えて、室温で4時間攪拌した。その後、反応溶液を水に投入し、生じた沈殿を分別してtert-ブトキシカルボニル化1,1'-ビ-2-ナフトール (化合物aa-1) を得た。

【0129】なお、この化合物におけるtert-ブトキシカルボニル基の導入率は、全体のOH基に対して100mol%であった。

【0130】キナリザニン (0.1モル) をテトラヒドロフランに溶解して得られた溶液に、水素化ナトリウム (0.42モル) を作用させた。さらにこの反応液に、ジ-tert-ブチル2炭酸エステル (0.42モル) を加えて、室温で6時間攪拌した。その後、反応溶液を

水に投入し、生じた沈殿を濾別してtert-ブトキシカルボニル化キナリザニン(化合物aa-2)を得た。

【0131】なお、この化合物におけるtert-ブトキシカルボニル基の導入率は、OH基全体に対して100mol%であった。

【0132】1, 5-ジヒドロキシナフタレン(0.1モル)に、炭酸カリウムおよびヨウ化カリウムを触媒として用いて、プロモ酢酸tert-ブチル(0.2モル)を作用させた。その後、反応液を酢酸エチルで抽出して、酢酸tert-ブチル化ナフトール(化合物aa-3)を得た。

【0133】ナフトールノボラックH(0.1モルナフトール当量)を、テトラヒドロフランに溶解して得られた溶液に、水素化ナトリウム(0.1モル)を作用させた。さらにこの反応液に、ジ-tert-ブチル2炭酸エステル(0.1モル)を加えて室温で6時間攪拌した。その後、反応溶液を水に投入し、酢酸エチルで抽出してtert-ブトキシカルボニル化ナフトールノボラック(化合物aa-4、分子量1300)を得た。

【0134】また、ナフトールノボラックMをナフトールノボラックLに変更した以外は、上述と同様にして反応させ、tert-ブトキシカルボニル化ナフトールノボラック(化合物aa-5、分子量700)を得た。

【0135】さらに、以下のようにして酢酸tert-ブチル化ナフトールノボラック(aa-6)、(aa-7)を合成した。

【0136】ナフトールノボラックH(0.42モル)に、炭酸カリウム(0.1モル)とヨウ化カリウム(0.04モル)とを加え、アセトン中で0.4モルのプロモ酢酸tert-ブチルを還流し、酢酸tert-ブチル化ナフトールノボラック(化合物aa-6)を得た。

【0137】ナフトールノボラックHをナフトールノボラックMに置き換えた以外は、上述と同一条件で反応

し、酢酸tert-ブチル化ナフトールノボラック(化合物aa-7)を得た。

【0138】バモイック酸0.1モルを50mlのジメチルスルフォキシドに溶解し、0.5モルのエチルビニルエーテルを加え、塩酸を数滴滴下して3時間反応させた。次いで、反応液から余剰のエチルビニルエーテルを留去し、十分な量の1.5%NaOH水溶液に滴下した後、固体を濾別した。最後にこの固体を再結晶させてアセタール化バモイック酸(化合物aa-8)を得た。

10 【0139】前述のようにして得られた樹脂成分、ナフトールノボラック化合物、酸分解性基を有する化合物、および下記表2に示す光酸発生剤を用いて、下記表3に示す処方で、溶媒としてのシクロヘキサノンにそれぞれ溶解して、実施例1~16および比較例の感光性組成物を得た。

【0140】また、感光剤としてメルドラム酸のジアゾ化合物(bb-6)、5-(2-アダマンチリデン)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 5-ジオン(bb-7)を用いて、実施例17, 18の感光性組成物を得た。

【0141】

【表2】

表 2

| | 光酸発生剤の構造または名称(ミドリ化学製品名) |
|------|-------------------------|
| bb-1 | NAT105 |
| bb-2 | NDS-105 |
| bb-3 | NDI-105 |
| bb-4 | NAI-105 |
| bb-5 | トリフェニルスルフォニウムトリフレート |

【0142】

【表3】

表 3

| 実施例 No. | 樹脂成分 (wt%) | ナフトールノボラック化合物 (wt%) | 光酸発生剤又は感光剤 (wt%) | 酸分解性化合物 (wt%) |
|------------|---------------|------------------------|---------------------|------------------|
| 1 | A (78) | I (20) | bb-1 (2) | |
| 2 | B (78) | I (10) | bb-1 (2) | aa-1 (10) |
| 3 | B (78) | I (15) | bb-2 (2) | aa-2 (10) |
| 4 | C (89) | J (10) | bb-5 (1) | |
| 5 | D (88) | I (20) | bb-1 (2) | |
| 6 | D (68) | I (20) | bb-3 (2) | aa-4 (10) |
| 7 | E (70) | K (20) | bb-4 (5) | aa-3 (5) |
| 8 | F (78) | I (20) | bb-1 (2) | |
| 9 | G (78) | I (20) | bb-1 (2) | |
| 10 | H (78) | I (20) | bb-1 (2) | |
| 11 | A (50) | I (48) | bb-1 (2) | |
| 12 | D (50) | J (48) | bb-1 (2) | |
| 13 | D (84) | | bb-5 (1) | aa-5 (15) |
| 14 | D (84) | | bb-5 (1) | aa-6 (15) |
| 15 | D (84) | | bb-5 (1) | aa-7 (15) |
| 16 | B (54) | I (20) | bb-5 (1) | aa-8 (15) |
| 17 | | I (70) | bb-7 (30) | |
| 18 | | I (80) | bb-6 (20) | |
| 比較例 | E (95) | | bb-1 (5) | |

【0143】本発明（実施例1～18）の感光性組成物は、いずれも、溶媒への溶解性に優れ、相分離は発生しなかった。これに対し、ナフトールノボラック化合物を含有しない比較例の感光性組成物は、ゲル状不溶物を生じ、処理を行なうことが困難であり、本発明の感光性組成物より著しく劣っていた。

【0144】（パターンの形成）実施例1の感光性組成物を、シリコンウェハ上に、スピンコート法を用いて0.6μmの膜厚で塗布し、ホットプレート上で110℃2分のベークを行なってレジスト膜を形成した。その後、193nmのArFエキシマレーザー光を光源とし*

*て用いて、レジスト膜に対してパターン露光を行なった。露光後のレジスト膜は、ホットプレート上で110℃2分のベーク（PEB）を施した後、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド（TMAH）溶液で1分間の現像を行なった。

【0145】さらに、下記表4に示すような条件で、実施例2～18の感光性組成物を用いてパターンを形成した。各実施例の感光性組成物の感度および得られたパターンの解像性を下記表5にまとめる。

【0146】

【表4】

表 4

| 実施例 No. | 膜厚 (μm) | 露光 | PEB | 現像 |
|------------|-------------------------|-----|---------|-------------|
| 1 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 2 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 3 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 4 | 0.9 | KrF | 90℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 5 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 6 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 7 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 8 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 1.48wt%TMAH |
| 9 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 10 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 11 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 12 | 0.6 | ArF | 110℃、2分 | 2.38wt%TMAH |
| 13 | 0.4 | ArF | 130℃、2分 | 1.17wt%TMAH |
| 14 | 0.4 | ArF | 130℃、2分 | 1.17wt%TMAH |
| 15 | 0.4 | ArF | 130℃、2分 | 1.17wt%TMAH |
| 16 | 0.4 | ArF | | 2.38wt%TMAH |
| 17 | 0.4 | ArF | | 0.4 wt%TMAH |
| 18 | 0.4 | ArF | | 0.4 wt%TMAH |

【0147】

【表5】

53
表 5

| 実施例 No. | 感 度 (mJ/cm ²) | 解 像 性 (μm) |
|------------|------------------------------|---------------|
| 1 | 150 | 0.15 |
| 2 | 120 | 0.16 |
| 3 | 145 | 0.16 |
| 4 | 35 | 0.22 |
| 5 | 125 | 0.16 |
| 6 | 155 | 0.15 |
| 7 | 180 | 0.16 |
| 8 | 110 | 0.16 |
| 9 | 175 | 0.15 |
| 10 | 150 | 0.16 |
| 11 | 180 | 0.145 |
| 12 | 195 | 0.15 |
| 13 | 72 | 0.16 |
| 14 | 40 | 0.15 |
| 15 | 35 | 0.15 |
| 16 | 80 | 0.16 |
| 17 | 190 | 0.16 |
| 18 | 140 | 0.17 |

【0148】表5に示すように、本発明の感光性組成物は、ArFエキシマレーザを露光光として用いた場合には、いずれも線幅0.16μm以下のパターンを解像することができた。また、実施例4のようにKrFエキシマレーザを用いた場合でも、35mJ/cm²の感度で、線幅0.22μmのパターンを形成することができた。

【0149】なお、本発明の感光性組成物を用いて形成されたパターンは、いずれも高いコントラストを有しており、パターンの剥がれ、未露光部のクラック等は、全く発生しなかった。

【0150】さらに、比較例の感光性組成物を、実施例1の場合と同様にしてシリコンウエハ上に0.6μmの膜厚で塗布し、ホットプレート上でベークを行なってレジスト膜を形成した。その後、ArFエキシマレーザ光を光源として200mJ/cm²の露光量でレジスト

54

膜に対してパターン露光を行なった。露光後のレジスト膜は、ホットプレート上で120℃1分のベーク処理を施して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)溶液で1分間の現像を行なった。

【0151】その結果、実施例で用いたものと同様のアルカリ現像液で現像した場合には、パターンの均一性が悪く、解像されたパターンの線幅は0.5μmであった。さらにパターンの剥がれ、未露光部のクラックなどが多数観察された。

【0152】そこで、前述と同様の条件でパターン露光、ベークを行なった後、30wt%のイソプロパノールを添加した現像液で現像した場合には、線幅0.2μmのパターンを解像することができた。

【0153】このように、ナフトールノボラックを含有しない比較例の感光性組成物は、アルカリ現像性が劣るため、通常のアルカリ現像液では、解像性の十分なパターンを形成することができなかった。

【0154】さらに、CF₄ プラズマに対するエッチング速度を比較したところ、次のような結果が得られた。すなわち、通常のノボラック樹脂を1.0とした場合、本実施例1～3の感光性組成物が1.2～1.35であり、実施例4～18の感光性組成物は、0.8～1.2の範囲であった。特に、実施例17は0.8でドライエッチング耐性が高いことがわかる。なお、比較例の感光性組成物では、1.2であり、実施例4～12の感光性組成物のエッチング速度は、比較例に対しても、全く遜色ないことがわかった。また、193nmの光に対する吸光度は、実施例4と17以外の感光性組成物全てにおいて、1μm当たり0.4～1.9の範囲にあった。

【0155】以上説明したように、本発明によれば、高い溶解性を有しており、アルカリ現像性に優れるとともに、再現性の極めて良好なパターンを形成し得る感光性組成物が提供される。

【0156】また、本発明の感光性組成物は、塗布溶媒への溶解性も優れ、相分離がなく塗布性も良好であるとともに、レジストパターンの解像性を大幅に向上させることができる。

【0157】かかる感光性組成物は、高密度デバイスの微細加工等のフォトリソグラフィ技術において有効である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
G03F 7/039
H01L 21/027

識別記号
501

庁内整理番号

FI
G03F 7/039
H01L 21/30

技術表示箇所
501
502R

(72)発明者 中瀬 真
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 信田 直美
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内